

КАПИЛЛЯРНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК

Островская Л.Ю.*, Дуб С.Н., Ральченко В.Г.⁽¹⁾, Савельев А.В.⁽¹⁾, Терехов С.В.⁽¹⁾

Институт сверхтвердых материалов Национальной Академии Наук Украины,
ул. Автозаводская, 2, Киев, 04074, Украина

⁽¹⁾ Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М.
Прохорова РАН, 119991, ул. Вавилова 38, корп. Л-2, Москва, Россия

* Факс: 38 (044) 468 86 25, E-mail: ostrovskia@ism.kiev.ua

Введение

Исследование взаимодействия алмазных пленок с жидкими средами в зависимости от химического состояния поверхности пленок является важным для их применений как электрохимических электродов в электрохимии, герметических покрытий на биоимплантатах, сенсоров. Возможность легирования нанокристаллических пленок открывает перспективы для создания материалов с уникальными свойствами.

В настоящей работе изучали капиллярные и механические свойства ультрананокристаллических алмазных (УНКА) пленок, легированных азотом в зависимости от степени легирования и химического модифицирования поверхности (гидрогенизация, окисление).

Результаты и обсуждение

Гладкие ($R_a < 40$ нм) УНКА пленки толщиной 0.8-3.5 мкм, с размером зерна порядка 10 нм, осаждали на Si подложки в микроволновой плазме смеси газов $Ag/2\%CH_4/5\%H_2$ с добавлением N_2 в разных концентрациях – от нуля до 25 % по методу, близкому к используемому группой Д. Грюена [1]. Высоколегированные азотом пленки электропроводны (удельное сопротивление $10^0 - 10^{-2}$ Ом·см). В Рамановских спектрах, снятых на длине волны возбуждения 514,5 нм (рис.1) присутствуют три широких линии (1140 см^{-1} , 1350 см^{-1} и 1550 см^{-1}), характерные для нанокристаллического алмаза.

Окисление пленок проводили на воздухе при температуре 500 °С, в течение 30 мин. Гидрогенизацию – в микроволновой плазме водорода при следующих условиях: СВЧ мощность 3,6 кВт; давление 60 Торр; температура подложки $T \approx 600$ °С; время - 15 минут.

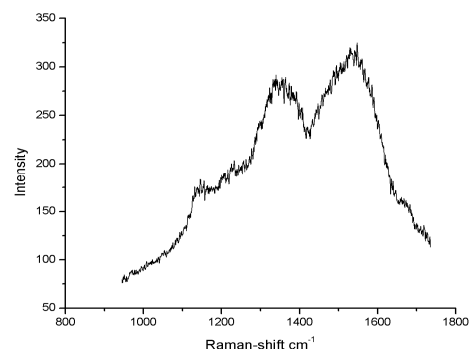


Рис.1. Рамановский спектр УНКА пленки, легированной 10% N_2 .

Анализ структуры пленок проводили с использованием атомно-силового микроскопа Ultra Objective (SIS, Germany). Контактные углы смачивания пленок полярной (дистиллированная вода, дипольный момент $\mu = 1,84\text{ D}$) и неполярной (глицерин, $\mu = 0,28\text{ D}$) жидкостями измеряли с точностью $\pm 1-2^\circ$ методом покоящейся капли (диаметр капли 0,5 – 1 мм) на воздухе при температуре 20 ± 3 °С. Испытания на нанотвердость по глубине отпечатка проводили на нанотвердомере Nano Indenter-II (MTS Systems Corporation) трехгранным индентором Берковича при максимальных нагрузках 1 мН и 5 мН ($\sim 0.5\text{ Г}$) и скорости роста нагрузки 0,2 мН/с. Во время испытаний регистрировали зависимость перемещения индентора от нагрузки. Твердость определяли по глубине отпечатка под нагрузкой, а модуль упругости – по кривой разгрузки. Точность измерения глубины погружения составляла $\pm 0,04$ нм, нагрузки – ± 75 нН.

Результаты по измерению смачиваемости показали, что увеличение содержания азота в газовой смеси до 25 % (рис. 2) приводит к монотонному уменьшению угла смачивания водой УНКА пленок от 72° до 40° .

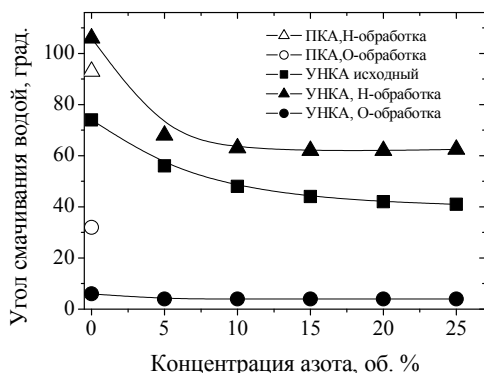


Рис. 2. Зависимость угла смачивания УНКА пленок от концентрации азота в газовой смеси в сравнении с данными для пленок поликристаллического алмаза (ПКА) [2]

Гидрогенизация УНКА пленок вызывает появление гидрофобных свойств, особенно для слабо легированных пленок, что обусловлено пассивацией поверхности вследствие хемосорбции водорода. Окисление вызывает появление экстремально гидрофильных свойств ($\theta < 5^\circ$) для всех образцов, что обусловлено активацией поверхности вследствие хемосорбции кислородсодержащих функциональных групп. Адсорбция кислорода и кислородсодержащих групп на поверхности пленки имеет решающее значение для смачиваемости водой. Адсорбционная способность может быть изменена введением в пленку примесей. Для акцепторного газа (кислорода) адсорбционная способность поверхности тем меньше, чем ниже расположен уровень Ферми (по отношению к поверхности пленки). Донорная примесь (азот) повышает уровень Ферми, усиливая адсорбционную способность поверхности по отношению к кислороду, что улучшает смачивание.

Таблица 1. Твердость и модуль упругости УНКА-пленок (нагрузка 5 мН)

N ₂ , %	E, ГПа	H, ГПа
0	248 ± 104	28,3 ± 16,6
5	329 ± 117	22,6 ± 6,7
10	340 ± 109	21,2 ± 5,0
15	290 ± 121	18,0 ± 4,9
20	179 ± 29	13,0 ± 4,1
25	136 ± 48	9,0 ± 4,0

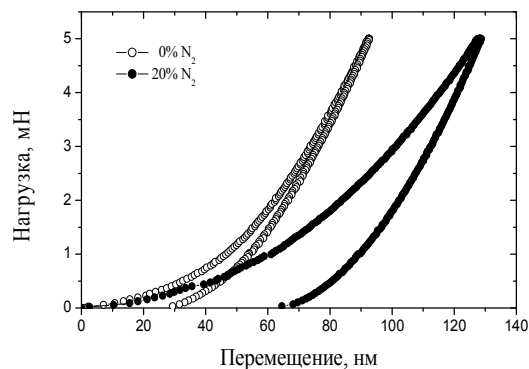


Рис.3. Диаграмма нагружения для ультрананокристаллических алмазных пленок, полученных при 0% и 20% N₂ в плазме

Механические испытания показали, что твердость и модуль упругости снижаются с ростом содержания азота в пленках (Табл.1). Для пленок с большим содержанием азота наблюдается неравномерное увеличение глубины отпечатка с ростом нагрузки (рис. 3). Это может быть гомогенное зарождение дислокаций в контакте либо образование трещин из углов отпечатка.

Выводы

Закономерности смачивания УНКА пленок в общем совпадают с таковыми для монокристаллов алмаза и пленок ПКА, но интервал изменения углов смачивания УНКА пленок под действием гидрогенизации и окисления значительно шире из-за более мелкозернистой структуры и сильно развитой поверхности, что влияет на адсорбционные процессы. Шероховатость поверхности пленок и, возможно, очень высокое содержание водорода в пленке (до 6 ат%), приводит к получению заниженных значений твердости (максимальная величина 57,5 ГПа) и модуля упругости.

Работа поддержана грантом НАН Украины № 54/04-Н / 2004 программы «Наносистемы, наноматериалы та нанотехнології».

Литература

1. S. Bhattacharyya, et al. Synthesis and characterization of highly-conducting nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films, Appl. Phys. Lett. 2001; 79:1441-1443.
2. Ostrovskaya L., et al. Wettability and surface energy of oxidized and hydrogen plasma-treated diamond films. Diamond Relat. Materials, 2002; 11: 845-850.